

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



4

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 25/26, 43/84, 43/653 // (A01N 43/84, 43:653, 25:26) (A01N 43/653, 25:26)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/16350</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 1995 (22.06.95)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04069</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1994 (07.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 43 176.3 17. December 1993 (17.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT, Karl [DE/DE]; Glanstrasse 5, D-67117 Limburgerhof (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). DITTMAR, Heinrich [DE/DE]; Hüttenmüllerstrasse 3, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Volker [DE/DE]; Im Eichgarten 45, D-67167 Erpolzheim (DE). HOFMEISTER, Peter [DE/DE]; Bernard-Humblot-Strasse 12, D-67434 Neustadt (DE). HORCHLER VON LOCQUENGHIEN, Klaus [DE/DE]; Neckarstrasse 12, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KR, KZ, MD, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04069</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1994 (07.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 43 176.3 17. December 1993 (17.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT, Karl [DE/DE]; Glanstrasse 5, D-67117 Limburgerhof (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). DITTMAR, Heinrich [DE/DE]; Hüttenmüllerstrasse 3, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Volker [DE/DE]; Im Eichgarten 45, D-67167 Erpolzheim (DE). HOFMEISTER, Peter [DE/DE]; Bernard-Humblot-Strasse 12, D-67434 Neustadt (DE). HORCHLER VON LOCQUENGHIEN, Klaus [DE/DE]; Neckarstrasse 12, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KR, KZ, MD, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04069</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1994 (07.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 43 176.3 17. December 1993 (17.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT, Karl [DE/DE]; Glanstrasse 5, D-67117 Limburgerhof (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). DITTMAR, Heinrich [DE/DE]; Hüttenmüllerstrasse 3, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Volker [DE/DE]; Im Eichgarten 45, D-67167 Erpolzheim (DE). HOFMEISTER, Peter [DE/DE]; Bernard-Humblot-Strasse 12, D-67434 Neustadt (DE). HORCHLER VON LOCQUENGHIEN, Klaus [DE/DE]; Neckarstrasse 12, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KR, KZ, MD, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: SOLID ENVELOPED PLANT PROTECTION AGENT FORMULATION</p> <p>(54) Bezeichnung: UMHÜLLTE FESTE PFLANZENSCHUTZMITTELFORMULIERUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns agents containing one or more plant-protection substances in a formulation which is carried on a granular or pellet-form carrier and enveloped in a wax copolymer made from ethylene and an α-olefinically unsaturated monocarboxylic or dicarboxylic acid with 3 to 8 C-atoms. The invention also concerns a method of producing such agents, containing a fungicidal plant-protection substance, for the control of harmful fungi.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Mittel, enthaltend einen oder mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe in einer Formulierung auf einem Träger und in Form eines Granulates oder als Pellets, welche mit einem Copolymerisatwachs umhüllt sind, welche aus Ethylen und einer α-olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen hergestellt wurde, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung jener Mittel, welche als Pflanzenschutz-Wirkstoff einen fungiziden Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von Schadpilzen.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Umhüllte feste Pflanzenschutzmittelformulierung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel, enthaltend einen oder mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe in einer Formulierung auf einem Träger und in Form eines Granulates oder als Pellets, welche mit einem Copolymerisatwachs umhüllt sind, welche aus Ethylen und einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen hergestellt wurde, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ferner, in den Fällen, in denen der Pflanzenschutz-Wirkstoff ein fungizider Wirkstoff ist, ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit diesen Mitteln.

15

Es ist allgemein bekannt, Pflanzenschutz-Wirkstoffe mit Hüllpolymeren so auf einem festen Träger zu fixieren, daß der Wirkstoff nur allmählich freigesetzt wird und somit über einen langen Zeitraum seine Wirkung entfalten kann (sog. "slow-release-Formulierung"). Die gängigen Produkte haben jedoch den Nachteil, daß sie noch stark zum Verkleben neigen, wodurch die formulierte Ware ihre Fließfähigkeit verliert. Nicht befriedigen kann auch der relativ hohe Gehalt an Polymer in der Formulierung.

25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Formulierung für Pflanzenschutzwirkstoffe zu finden, welche diese nachteiligen Eigenschaften nicht aufweist.

Demgemäß wurden Mittel gefunden, welche einen oder mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe in einer Formulierung auf einem Träger und in Form eines Granulates oder als Pellets enthalten und welche mit einem Copolymerisatwachs umhüllt sind, das aus Ethylen und einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen hergestellt wurde, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ferner, in den Fällen, in denen der Pflanzenschutz-Wirkstoff ein fungizider Wirkstoff ist, ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit diesen Mitteln.

40 Ferner wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung jener Mittel, welche einen fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Als Pflanzenschutz-Wirkstoffe kommen herbizide, wachstumsregulatorische, insektizide und insbesondere fungizide Wirkstoffe in Betracht.

Als fungizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe eignen sich:

2

Tridemorph (2,6-Dimethyl-4-tridecylmorpholin), Fenpropimorph (4-(2-Methyl-3-[4-tert.-butylphenyl]propyl)-2,6-dimethylmorpholin), insbesondere dessen Isomeres, bei dem die Methylgruppen am Morpholinring cis zueinander stehen, Fenpropidin
 5 (N-[3-(4-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropylpiperidin].

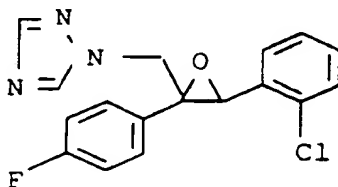
Die Komponente Fenpropimorph kann in zwei stereoisomeren Formen (Morpholinring) vorliegen, wobei das cis-Isomere bevorzugt wird. Die Erfindung umfaßt Mittel, die die reinen Isomeren der Ver-
 10 bindung Fenpropimorph enthalten, insbesondere das cis-Isomere, und Mittel, die Gemische der Isomere enthalten.

Weiterhin kommen als fungizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe in Betracht:

15

(+)-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, Metsulfovax, Cyprodinil, Methyl-(E)-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl)-3-methoxyacrylat und die Azol-Wirkstoffe N-propyl-N-[2,4,6-trichlorophenoxy]ethylimidazol-1-carb-
 20 oxamid (Prochloraz), (Z)-2-(1,2,4,-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoxiconazol) der Formel

25



30

1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (Hexaconazol), 1-[(2-Chlorphenyl)methyl]-1-(1,1-dimethyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluor-
 35 phenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol), (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-butyronitril, 1-[(2 RS, 4 RS; 2 RS, 4 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-quinazo-
 40 lin-4-(3H)-on, (RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-3-ol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazol, Diniconazol, Etaconazol, Fluquinconazol, Imibenconazol, Propiconazol, Flusilazol, Tebuconazol, Imazalil,
 45 Penconazol, Tetraconazol, Triflumizol, Metconazol, Fluquinconazol, Fenbuconazol, Triticonazol.

3

Vorzugsweise entstammen die fungizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe der Gruppe: Tridemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Azol-Wirkstoff, wobei aus der Gruppe Tridemorph, Fenpropimorph und Fenpropidin ein oder mehrere Wirkstoffe in den Mittein vorliegen
5 können.

Bevorzugt werden aus den Azol-Wirkstoffen: Prochloraz, Epoxiconazol, Hexaconazol, Cyproconazol, Difenconazol, Propiconazol, Flusilazol, Diniconazol, Triticonazol und Tebuconazol, wobei Epoxi-
10 conazol mit besonderem Vorteil verwendet wird.

Die Pflanzenschutz-Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze oder Metallkomplexe vorliegen. Auch die so erhaltenen Mittel werden von der Erfindung umfaßt.

15

Die Salze werden hergestellt durch Umsetzung mit Säuren, z.B. Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure oder 1,2-Naphthalindisulfonsäure.

25

Metallkomplexe können wahlweise nur einen, oder auch mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe enthalten. Es lassen sich auch Metallkomplexe herstellen, die diese Wirkstoffe miteinander in einem gemischten Komplex enthalten.

30

Metallkomplexe werden hergestellt aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten der Metalle der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente
35 der 4. Periode und insbesondere Kupfer. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können einen oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

45 Die Bekämpfung von Schadpilzen mit den fungiziden Mitteln erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man eine fungizid wirksame Menge des fungiziden Mittels in oder auf dem Ackerboden auf das im Acker-

4

boden ausgebrachte Saatgut oder auf die sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt.

Durch die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe kann die Freisetzungsrates der Wirkstoffe im Boden so gesteuert werden, daß etwa im Falle der fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoffe ein wirksamer Schutz vor Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode hinweg aufrechterhalten werden kann. Die Wirkstoffaufnahme erfolgt kontinuierlich über die Wurzeln in dem Maße der kontrollierten Freisetzung der Wirkstoffe aus den erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffen, und die Wirkstoffe werden dann über die Wurzeln systemisch in den Pflanzen verteilt.

Gegenüber der zur Pilzbekämpfung verbreiteten Spritzapplikation der Pflanzenschutz-Wirkstoffe bietet das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Vorteile:

- Mit einer einzigen Ausbringung der erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffe im Ackerboden, die vorteilhaft zusammen mit dem Saatgut bzw. mit der Einpflanzung von Sämlingen erfolgt, kann ein wirksamer Schutz der Pflanze etwa gegen Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode erzielt werden.
- Hierdurch entfällt die bisher übliche Anwendung von mehreren Spritzapplikationen in der wachsenden Kultur, wodurch ein erheblicher Arbeitsaufwand eingespart werden kann.
- Durch die Applikation der Pflanzenschutz-Wirkstoffe in Form der erfindungsgemäßen Formulierung ergeben sich geringere Mengen an den auszubringenden Wirkstoffen.
- Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Saatgutbeizung entfallen.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die Pflanzenschutz-Wirkstoffe in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung vorliegen. Durch eine solche kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung ist es möglich, mit einer Ausbringung der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel im Boden einen wirksamen Schutz der Kulturpflanzen gegen Pilzbefall über die gesamte Vegetationsperiode hinweg aufrechtzuerhalten.

Die Granulate werden als Umhüllungsgranulate hergestellt, indem die Wirkstoffe zunächst auf feste granulatförmige Trägerstoffe aufgetragen werden. Die erhaltenen wirkstoffhaltigen Granulate

5

werden anschließend mit geeigneten Hüllsubstanzen umhüllt, die eine verzögerte kontrollierte Wirkstoff-Freigabe bewirken.

- Geeignete feste Trägerstoffe für die Umhüllungsgranulate sind
- 5 beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe, z.B. Crotonylidendiarnstoff, Isobutylidendiarnstoff und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Maismehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Maisschrot, Cellulosepulver. Vorteilhaft werden Düngemittel als Trägerstoffe verwendet. Bevorzugt sind Düngemittelgranulate oder -pellets als Trägerstoff, und zwar insbesondere
 - 10 solche, die Phosphat enthalten.
 - 15

Die Granulate weisen im allgemeinen einen Kornbereich von 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 8 mm, insbesondere 1 bis 6 mm auf.

- 20 Das Aufbringen der Wirkstoffe auf die Trägerstoffe erfolgt in der Regel so, daß man sie in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Emulsionskonzentraten, Suspoemulsionen, Suspensionskonzentraten oder in organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise in Wasser gelöst aufsprüht.
- 25 Bei den Wirkstoffen Tridemorph, Fenpropimorph und Fenpropidin ist die Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Emulsionskonzentraten oder der genannten Lösungen bevorzugt.
- 30 Das Aufsprühen erfolgt z.B. in Wirbelbettapparaturen oder in Trommeln oder Drehtellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums, zweckmäßig Luft, oder im Luftsuspensionsverfahren. Im allgemeinen werden für das Aufsprühen und das Trocknen
- 35 Temperaturen zwischen 10°C und 110°C angewendet.

- Der den aufgetragenen Wirkstoff enthaltende Trägerstoff wird anschließend mit geeigneten Hüllstoffen umhüllt. Als Hüllstoffe für die kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung aus den Umhüllungsgranulaten werden wäßrige Wachsdispersionen eingesetzt, enthaltend, bezogen auf die wäßrige Wachsdispersion, 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylencopolymerisatwachses, bestehend aus 10 bis 25 Gew.-% einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen und 90 bis 75 Gew.-% Ethylen mit einem MFI-Wert, gemessen bei 190°C und 2,16 kp Belastung, von 1 bis 600, bevorzugt 5 bis 500, insbesondere 15 bis 300 oder einem MFI-Wert, gemessen bei 160°C und 325 p, von 1 bis 600, 0,1 bis 5 Gew.-% Alkali-
- 40
 - 45

6

hydroxid, Ammoniak, ein Alkanolamin oder ein Dialkanolamin und ihre Mischungen und als Rest Wasser zu 100 %.

Die für die Wachsdispersionen zu verwendenden Copolymerisate des
5 Ethylens enthalten 10 bis 25, bevorzugt 15 bis 24 Gew.-%
α-olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis
8 C-Atomen, von denen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure,
Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt
seien. Davon sind Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure und
10 ihre Mischungen bevorzugt.

Die Ethylen-Copolymerisatwachse sind erfindungsgemäß charakteri-
siert durch einen speziellen MFI (Melt Flow Index) oder Schmelz-
index. Der MFI gibt die Menge der Polymerisatschmelze in Gramm
15 an, die bei einer bestimmten Temperatur durch eine Düse von be-
stimmten Abmessungen bei einem bestimmten Kraftaufwand (Bela-
stung) gedrückt werden kann. Die Bestimmung der Schmelzindices
(MFI-Einheiten) erfolgt nach folgenden Normvorschriften, ASTM
D 1238-65 T, ISO R 1133-1696 (E) oder DIN 53 735 (1970), die
20 untereinander identisch sind.

Weiterhin enthalten die Wachsdispersionen meist Basen, und zwar
in der Regel 0,1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Alkalihydroxid,
bevorzugt Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid, Ammoniak, ein
25 Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit jeweils 2 bis 18 C-Atomen im
Hydroxyalkylrest, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, oder Mischungen der
genannten Alkanolamine oder ein Dialkyl-monoalkanolamin mit je-
weils 2 bis 8 C-Atomen im Alkyl- und Hydroxyalkylrest oder ihre
Mischungen. Als Amine seien beispielsweise genannt Diethanolamin,
30 Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-(1) oder Dimethyl-
ethanolamin. Vorzugsweise wird Ammoniak verwendet.

Durch den Baseanteil in den Wachsdispersionen liegen die Carbon-
säuregruppen in den Copolymerisatwachsen zumindest teilweise in
35 der Salzform vor. Vorzugsweise sind diese Gruppen zu 50 bis 90
und vor allem zu 60 bis 85 % neutralisiert.

Die Hüllschicht kann zusätzliche Substanzen zur Steuerung der
Freisetzung der Wirkstoffe enthalten. Dies sind z.B. wasserlösli-
40 che Substanzen wie Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon,
Copolymerisate aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat. Deren
Menge beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1
bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz.

45 Das Aufbringen der Hüllschicht erfolgt zweckmäßig durch Auf-
sprühen von Lösungen, Dispersionen oder Dispersion der genannten
Hüllsubstanzen in organischen Lösungsmitteln oder Wasser.

Vorzugsweise verwendet man eine wäßrige Suspension oder eine Emulsion des Hüllstoffs, welche insbesondere einen Gehalt an Polymersubstanz von 0,1 bis 50 und vor allem von 1 bis 35 Gew.-% aufweisen. Dabei können noch weitere Hilfsstoffe zur Optimierung 5 der Verarbeitbarkeit zugesetzt sein, z.B. oberflächenaktive Substanzen, Feststoffe wie Talkum und/oder Magnesiumstearat.

Besonders bevorzugt ist eine Wachsdispersion, welche 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylen-Copolymerisatwachses, 0,1 bis 5 Gew.-% Ammo-
10 niak und 55 bis 94,9 Gew.-% Wasser enthält bzw. aus diesen Komponenten besteht, wobei das Ethylen-Copolymerisatwachs aus 75 bis 90 Gew.-% Ethyleneinheiten und zu 10 bis 25 Gew.-% aus Einheiten einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Hüllpolymere sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (vgl. z.B. DE-A 34 20 168; EP-A 201 702; US-A 5 206 279).

20 Das Aufsprühen erfolgt zum Beispiel in Wirbelbettapparaturen oder in Trommeln oder Drehtellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums oder im Luftsuspensionsverfahren. Im allgemeinen wird bei Temperaturen zwischen 10°C und 110°C gearbeitet.

25

Die so erhaltenen und mit der Hüllschicht versehenen fungiziden Mittel können als solche für die erfindungsgemäße Bekämpfung von Pilzen unter kontrollierter Wirkstoff-Freigabe verwendet werden.

30 Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, auf diese Mittel von außen zusätzlich Wirkstoff aufzutragen. Die so erhaltenen Mittel ermöglichen eine weitere Abstufung der kontrollierten Wirkstoff-Freigabe, wobei die außen auf der Hüllschicht aufgetragenen Wirkstoffe für eine gezieltere Anfangswirkung von Bedeutung sind. Es
35 kann zusätzlich von Vorteil sein, noch eine zweite Hüllschicht zu verwenden, wodurch sich für die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe eine weitere Steuerungsmöglichkeit ergibt.

Neben der vorstehend beschriebenen Umhüllungstechnik besteht eine
40 weitere vorteilhafte Technik zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung darin, daß die Wirkstoffe in geeignete Matrixsubstanzen eingelagert werden, aus denen die Wirkstoffe verzögert und kontrolliert freigesetzt werden. Als Matrix kann hierbei bei-
45 spielsweise das für die Umhüllung eingesetzte Material verwendet werden. Die Herstellung erfolgt dabei zweckmäßigerweise derart, daß die Wirkstoffe in der Lösung oder Dispersion des Hüllmate-

8

rials gelöst oder dispergiert werden und anschließend diese Zubereitung, wie vorstehend für die Hüllstoffe beschrieben, auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Hierdurch wird sichergestellt, daß die Wirkstoffe gleichmäßig in der Hüllschicht verteilt werden. In der Regel ist die Freisetzung aus diesen Formulierungen diffusionskontrolliert.

Die fungiziden Mittel beispielsweise enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95, vorzugsweise 0,05 bis 90 Gew.-% Pflanzenschutz-Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 5 kg, vorzugsweise 0,05 und 3 kg Pflanzenschutz-Wirkstoff pro ha. Dabei beträgt das Verhältnis der Wirkstoffe in einer fungiziden Zweier-Mischung im allgemeinen 50:1 bis 1:10, vorzugsweise 20:1 bis 1:5, insbesondere 10:1 bis 1:2.

Die fungiziden Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Getreide, z.B. Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Raps, Zuckerrüben, Mais, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen. Mit besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäß hergestellten Fungizide zur Pilzbekämpfung an Getreide verwendet.

Die Anwendung der Mittel erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man das Mittel im oder auf dem Boden auf das im Boden ausgebrachte Saatgut oder auf sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt. Das Ausbringen des Mittels und das Ausbringen des Saatguts bzw. das Einpflanzen der Sämlinge kann in getrennten Arbeitsgängen erfolgen, wobei das Ausbringen des Mittels vor oder nach dem Ausbringen des Saatguts bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge erfolgen kann.

Es ist besonders vorteilhaft, die formulierten Pflanzenschutz-Wirkstoffe zusammen mit dem Saatgut bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge auszubringen.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

A. Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen

9

- α) Der Wirkstoff Epoxiconazol wurde in Form eines Suspensionskonzentrates folgender Zusammensetzung verarbeitet:
- 500 g/l Epoxiconazol,
- 5 30 g/l eines Blockpolymerisats mit Polypropylenoxidkern der ungefähren Molmasse 3250, auf den bis zu einem Molekulargewicht von ungefähr 6500 Ethylenoxid aufgepropft ist als Dispergiermittel (Fa. BASF, Deutschland),
- 10 20 g/l eines Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes aus Phenolsulfonsäure, Harnstoff und Formaldehyd als Dispergiermittel (Fa. BASF, Deutschland) und
- 15 die Differenz zu 1 l Wasser. Die in den folgenden Beispielen verwendeten flüssigen Zubereitungen des Epoxiconazol wurden durch Verdünnen dieses Suspensionskonzentrates mit der
- 20 entsprechenden Menge Wasser erhalten.
- β) Der Wirkstoff Fenpropimorph wurde als Öl-in-Wasser-Emulsion folgender Zusammensetzung verarbeitet:
- 200 g/l Fenpropimorph,
- 25 37 g/l eines mit 8 Ethylenoxideinheiten veretherten p-Isononylphenols als Emulgator (Fa. BASF, Deutschland),
- 30 87,5 g/l eines 1:1-Gemisches (Gewicht) aus 2-Ethylhexansäure und einem mit 7 Ethylenoxideinheiten veretherten p-Isononylphenol als Emulgator (Fa. BASF, Deutschland) und
- 35 die Differenz zu 1 l Wasser.

Beispiel 1

- a) Aufbringung von Epoxiconazol auf NP-Dünger

40

Auf 4 kg eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (Nitrophoska®-Dünger 20-20-0, BASF) mit der Korngröße im Bereich von 2-3,5 mm und einem Schüttgewicht von 1050 g/l wurden in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat (Aeromatic-Coater MP 1) einer

45 Lösung von 3,0 g Epoxiconazol, hergestellt gemäß (α), aufgedüst, und die nach dem Aufdüsen erhaltenen Düngerpartikel wurden anschließend getrocknet. Die Zulufttemperatur zum

10

Wirbelschichtbeschichtungsapparat betrug beim Sprühvorgang und bei der Trocknung 39°C.

b) Aufbringung der Hüllsubstanz

5

Als Hüllsubstanz wurde eine Wachsdispersion mit einem Gehalt von 27 Gew.-% eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats aus 20 Gew.-% Acrylsäure und 80 Gew.-% Ethylen, 3,68 Gew.-% Ammoniaklösung (25 gew.-%ig), 0,20 Gew.-% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 69,10 Gew.-% Wasser verwendet. Eine Mischung von 740 g dieser Wachsdispersion und 100 ml Wasser wurde in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat auf 3,8 kg des gemäß vorstehender Ziffer a) mit Epoxiconazol beaufschlagten, auf 40°C erwärmten Dünger-Granulats unter Zuführung von Luft von 39 bis 42°C über einen Zeitraum von 70 min aufgedüst. Anschließend wurde noch 10 min unter weiterer Zufuhr von Luft von 39 bis 42°C nachgetrocknet. Der Anteil der Hüllschicht an dem nach der Trocknung erhaltenen umhüllten Düngergranulat betrug 5 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Düngergranulat.

20

Beispiel 2

Man verfuhr wie in Beispiel 1b) beschrieben, wobei jedoch als Hüllsubstanz 4,89 kg der Wachsdispersion auf 12 kg des gemäß Beispiel 1a) mit Epoxiconazol beaufschlagten Düngergranulats bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur im Bereich von 45 - 48°C aufgesprüht wurden, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und Nachtrocknung 175 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 10 Gew.-%.

30

Beispiel 3

Man verfuhr wie in Beispiel 1b) beschrieben, wobei jedoch bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur von 44 - 45°C die dreifache Menge der Wachsdispersion aufgesprüht wurde, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und die Nachtrocknung 200 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 15 Gew.-%.

40

Beispiel 4

a) Aufbringung von Fenpropimorph auf NP-Dünger

45

Auf 4 kg eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (Nitrophoska®-Dünger 20-20-0, BASF) mit der Korngröße im Bereich von 2 - 3,5 mm wurden in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat

11

(Aeromatic-Coater MP 1) 20 g Fenpropimorph (gemäß (β), s.o.) innerhalb von ca. 11 min bei einer Zulufttemperatur von 60°C aufgedüst.

5 b) Aufbringung der Hüllsubstanz

- Als Hüllsubstanz wurde eine Wachsdispersion mit einem Gehalt von 27 Gew.-% eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats aus 20 Gew.-% Acrylsäure und 80 Gew.-% Ethylen, 3,68 Gew.-% Ammoniaklösung (25 gew.-%ig), 0,20 Gew.-% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 69,10 Gew.-% Wasser verwendet. Eine Mischung von 713 g dieser Wachsdispersion und 96 ml Wasser wurde in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat auf 3,8 kg des gemäß vorstehender Ziffer a) mit Fenpropimorph (gemäß (β), s.o.) beaufschlagten, auf 45°C erwärmten Dünger-Granulats unter Zuführung von Luft von 40 bis 42°C über einen Zeitraum von 62 min aufgedüst. Anschließend wurde noch 5 min unter weiterer Zufuhr von Luft von 40 bis 42°C nachgetrocknet. Der Anteil der Hüllschicht an dem nach der Trocknung erhaltenen umhüllten Düngergranulat betrug ca. 5 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Düngergranulat.

Beispiel 5

- 25 Man verfuhr wie in Beispiel 4b) beschrieben, wobei jedoch als Hüllsubstanz 1,428 kg der Wachsdispersion auf 3,4 kg des gemäß Beispiel 4a) mit Fenpropimorph beaufschlagten Düngergranulats bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur im Bereich von 44 - 45°C aufgesprüht wurden, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und 30 Nachtrocknung 125 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug ca. 10 Gew.-%.

Beispiel 6

- 35 Man verfuhr wie in Beispiel 4b) beschrieben, wobei jedoch bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur von 44 - 45°C 2,142 kg der Wachsdispersion auf 3,4 kg des gemäß Beispiel 4a) mit Fenpropimorph beaufschlagten Düngergranulats aufgesprüht wurden, 40 wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und die Nachtrocknung 190 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 15 Gew.-%.

12

Beispiel 7

Entsprechend den Beispielen 1a) und 4a) wurden auf 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat gleichzeitig zwei Wirkstofflösungen durch
5 zwei separate Düsen aufgebracht. Die eine Lösung enthielt 2,5 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.) und die andere eine Öl-in-Wasser-Emulsion von 15 g Fenpropimorph. Nach der Trocknung wurde das
derart behandelte Granulat entsprechend dem Besprühen 1b) bzw. 4b) mit 740 g der dort beschriebenen Wachsdispersion beauf-
10 schlägt, wobei die Zulufttemperatur 45°C und die gesamte Zeit für das Aufbringen 62 min betrug.

Beispiel 8

15 In 740 g der in Beispiel 1b) beschriebenen Wachsdispersion wurden 15 g Fenpropimorph als solches eingerührt und gleichmäßig verteilt. Mit dieser Zubereitung wurden 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat wie unter Bsp. 1b) beaufschlägt (45°C Zulufttemperatur, 52 min Aufbringzeit).

20

Beispiel 9

Man verfuhr wie unter Beispiel 8, nur wurden anstelle von 15 g Fenpropimorph als solches 2,5 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.)
25 eingerührt.

Beispiel 10

Man verfuhr wie unter Beispiel 8, nur wurden zusätzlich zu den
30 15 g Fenpropimorph als solches noch 2,5 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.) in die Wachsdispersion eingerührt.

Beispiele 11 - 16

35 Die Beispiele 11 - 16 wurden analog zu den Beispielen 1, 2, 4, 5 und 7 mit jeweils 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat durchgeführt, wobei jedoch als Hüllsubstanz anstelle der oben beschriebenen Wachsdispersion eine wäßrige Polymerdispersion verwendet wurde (Typ Acronal®, BASF) welche zu 60 Gew.-% aus Wasser und zu
40 40 Gew.-% aus einem Copolymeren aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat (1:1) besteht. Die einzelnen Aufwandmengen und Versuchsparameter sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Zulufttemperatur lag in allen Fällen zwischen 40 - 45°C.

45

13

Bsp.Nr.	Fenpropimorph als Reinstoff [g]	Epoxiconazol gemäß (α) [g]	Acronal (40%ig)	Zeit zum Aufdüsen
11	15	-	500 g	43 min
12	15	-	1000 g	82 min
13	-	2,5	500 g	43 min
14	-	2,5	1000 g	82 min
15	15	2,5	500 g	49 min
16	15	2,5	1000 g	87 min

Die Hüllmenge im fertigen Granulat betrug bei den Beispielen 11, 13 und 15 je 5 Gew.-%, bei den Beispielen 12, 14 und 16 je 10 Gew.-%. Das Produkt wurde anschließend noch auf einem Teller mit 0,25 Gew.-% Talkum abgepudert.

Beispiele 17 - 22

Die Beispiele 17 - 22 wurden analog zu den Beispielen 11 - 16 durchgeführt, wobei jedoch die Wirkstoffe nicht separat aufgebracht sondern in die verwendete Hülldispersion eingerührt und dann mit dieser zusammen aufgetragen wurden. Die Aufwandmengen und die übrigen Versuchsparameter blieben praktisch unverändert.

Beispiele 23 und 24

Die Beispiele 23 und 24 wurden analog zu den Beispielen 11 bzw. 13 durchgeführt, wobei jedoch als Trägermaterial 2,0 kg Bimssplit mit einer Korngröße von 2,0 - 3,5 mm und einem Schüttgewicht von 460 g/l verwendet wurde. Aufgrund der geringeren Dichte des Bimssplits betrug die Hüllmenge im Fertigprodukt hierbei 10 Gew.-%.

Beispiele 25 - 30

Die Beispiele 25 - 30 entsprechen in ihrer Durchführung den vorstehend beschriebenen Beispielen wie folgt: Beispiel 25 entspricht Beispiel 11, Beispiel 26 entspricht Beispiel 17, Beispiel 27 entspricht Beispiel 13, Beispiel 28 entspricht Beispiel 19, Beispiel 29 entspricht Beispiel 15 und Beispiel 30 entspricht Beispiel 21. Anstelle der 3,8 kg NP 20-20-0 Dünger wurden jedoch 1,8 kg Maisschrot (Produkt der Fa. Eurama S.A. (Frankreich) vom Typ Eu-Grit 8/10) mit einer Korngröße von 2,0 - 3,15 mm und einem Schüttgewicht von 450 g/l als Trägermaterial verwendet. Auch hier beträgt die Menge an Hüllstoff wegen des geringeren Schüttgewichts 10 Gew.-%. Die Zulufttemperatur lag bei

14

50°C und die Zeit zum Aufdüsen zwischen 40 und 50 min. Das fertige Granulat wurde noch mit 1 Gew.-% Talkum behandelt.

Beispiel 31

5

Entsprechend Beispiel 7 wurden zunächst auf 3,8 kg NP 20-20-0 Dünger Lösungen von 7,5 g Fenpropimorph (gemäß (β), s.o.) und von 1,25 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.) in 38,75 g Wasser durch zwei separate Düsen aufgebracht und getrocknet. Anschließend wurde eine Mischung aus 500 g der in den Beispielen 11 - 16 beschriebenen Acronal-Dispersion, 5 g Fenpropimorph (gemäß (β), s.o.) und 0,83 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.) als Hülle aufgebracht und getrocknet (Zeit: 45 min, Temp.: 45°C Zuluft). Zum Schluß wurden außen auf die Hülle nochmals Lösungen von 2,5 g Fenpropimorph (gemäß (β), s.o.) in 10,8 g Wasser und 0,42 g Epoxiconazol (gemäß (α), s.o.) aufgebracht. Das fertige Produkt enthält 5 Gew.-% Hüllmaterial und von den Wirkstoffen ist die Hälfte unter der Hülle, ein Drittel in der Hüllmatrix und ein Sechstel außen auf der Hülle verteilt.

20

Beispiel 32

Dieses Beispiel wurde analog zu Beispiel 31 durchgeführt, wobei jedoch anstelle der Acronal-Dispersion 740 g der in Beispiel 1b) beschriebenen Wachsdispersion verwendet wurden (Zeit: 55 min, Temp.: 50°C). Das Produkt enthielt 5 Gew.-% Hüllmaterial und hat die in Beispiel 31 aufgezeigte Wirkstoffverteilung.

Beispiel 33

30

Das Beispiel wurde entsprechend Beispiel 31 durchgeführt. Allerdings wurden die einzelnen Aufwandmengen der Wirkstoffe derart variiert, daß sich deren Verteilung im Fertigprodukt in der Weise änderte, daß ein Drittel der Wirkstoffe unter die Hülle appliziert und zwei Drittel in das Hüllmaterial eingebettet wurde.

Beispiel 34

Dieses Beispiel wurde analog zu Beispiel 33 durchgeführt, wobei jedoch als Hüllmaterial 740 g der Wachsdispersion gemäß Beispiel 1b verwendet wurden.

Beispiel 35

Dieses Beispiel wurde analog zu den Beispielen 31 bzw. 33 durchgeführt, wobei jedoch anstelle des Düngers 1,8 kg Maisschrot gemäß den Beispielen 25 - 30 als Trägergranulat verwendet wurden.

15

Wegen des geringeren Schüttgewichts ergibt sich hierbei wieder eine Hüllmenge von 10 Gew.-% im Fertigprodukt. Die Wirkstoffverteilung erfolgte in der Weise, daß zwei Drittel unter die Hüllschicht appliziert und ein Drittel in die Hüllschicht eingebettet 5 wurde.

B. Anwendungsbeispiele

Prüfung der Fungizidgranulate mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung zur Bekämpfung von samen- und luftbürtigen Schadpilzen an 10 Getreide

Fungizidgranulate mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung wurden mit Winterweizensaatgut der Sorte "Rektor" so gemischt, daß bei 15 gleichzeitiger Aussaat von 200 kg/ha Flug- und Steinbrand infiziertem Weizen und 100 kg/ha der erfindungsgemäßen Fungizidgranulate mit einer Sämaschine in die gleiche Drillreihe ausgebracht wurden. Die Wirkstoffmengen betrugen je ha 300 g Fenpropimorph oder 50 g Epoxiconazol bzw. bei Kombination beider Wirkstoffe 20 125 g Fenpropimorph und 25 g Epoxiconazol (Anwendungsbeispiel 1). Zur Vollreife des Weizens (Entwicklungsstadium 89) wurden die mit Flugbrand (*Ustilago tritici*) und Steinbrand (*Tilletia caries*) befallenen Weizenähren ausgezählt und die Effektivität der Fungizidgranulate in Wirkungsgrade nach Abbott umgerechnet (0 = ohne 25 Wirkung, 100 = Schadpilz vollständig bekämpft). Die Ergebnisse sind in Anwendungsbeispiel 1 dargestellt.

In gleicher Weise wie mit dem Weizensaatgut wurde auch mit Gerstensaatzgut der Sorte "Beate" und den Fungizidgranulaten mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung bei der Ausbringung von Saatgut 30 und Granulaten verfahren. Ausgesät wurden gleichzeitig 200 kg/ha Gerste und 200 kg/ha der erfindungsgemäßen Fungizidgranulate. Die Wirkstoffmenge betrugen je ha 750 g Fenpropimorph oder 125 g Epoxiconazol bzw. in der Kombination 375 g Fenpropimorph und 35 125 g Epoxiconazol (Anwendungsbeispiel 2). Zum Ende der Gerstenblüte (Entwicklungsstadium 69) wurde der Befall mit Mehltau (*Erysiphe graminis*) und der Netzflecken (*Pyrenophora teres*) als Gesamtpflanzenbefall erfaßt und der Einfluß der Fungizidgranulate in Wirkungsgrade nach Abbot umgerechnet. Anwendungsbeispiel 2 40 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches.

Anwendungsbeispiel 1

Bekämpfung von samenbürtigem Flugbrand (*Ustilago tritici*) und Steinbrand (*Tilletia caries*) an Weizen im Freiland mit Umhüllungsgranulaten auf der Basis eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (NP-Dünger) und den fungiziden Wirkstoffen Fenpropimorph und Epoxiconazol durch Wurzelaufnahme

Behandlung	Art der Granulate	Fungizide Wirkstoffaufwandmenge g/ha	Bekämpfung der Brandkrankheiten Wirkungsgrad nach Abbott 0 - 100 Erfassungstermin Vollreife des Weizens <i>Ustilago tritici</i> <i>Tilletia caries</i>
Kontrolle ohne Granulate	-	-	0
NP-Dünger	ohne Umhüllung	-	0
NP-Dünger	Wachsdispersionshülle gem. Bsp. 1b)	-	0
NP-Dünger	Wachsdispersionshülle + Fenpropimorph	300	90
NP-Dünger	Wachsdispersionshülle + Epoxiconazol	50	100
NP-Dünger	Wachsdispersionshülle + Epoxiconazol + Fenpropimorph	125 25	100

Die Ergebnisse zeigen, daß Fenpropimorph und Epoxiconazol in Form von slow release Granulaten ausgebracht, über die Pflanzenwurzeln aufgenommen, Wirkungsgrade von 66 - 100 erzielten und somit als gutes bis sehr gutes Bekämpfungsverfahren bezeichnet werden können.

Anwendungsbeispiel 2

Bekämpfung von Mehltau (*Erysiphe graminis*) und Netzflecken (*Pyrenophora teres*) an Gerste im Freiland mit Umhüllungsgranulaten auf der Basis eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (NP-Dünger) und den fungiziden Wirkstoffen Fenpropimorph und Epoxiconazol durch Wurzelaufnahme

Behandlung	Art der Granulate	Fungizide Wirkstoffaufwandmenge g/ha	Bekämpfung der Brandkrankheiten Wirkungsgrad nach Abbot 0 - 100	Erfassungstermin Vollreife des Weizens Ustilago tritici Tilletia caries
Kontrolle ohne Granulate	-	-	0	0
NP-Dünger	ohne Umhüllung	-	0	0
NP-Dünger	Polymerdispersionshülle gemäß Beispiel 11	-	0	0
NP-Dünger	Polymerdispersionshülle + Fenpropimorph	750	86	58
NP-Dünger	Polymerdispersionshülle + Epoxiconazol	125	57	83
NP-Dünger	Polymerdispersionshülle + Epoxiconazol + Fenpropimorph	375 125	100	91

Aus der Tabelle geht hervor, daß Fenpropimorph und Epoxiconazol in Form von slow release Granulaten ausgebracht die luftbürtigen Erreger *Erysiphe graminis* und *Pyrenophora teres* auch bei Aufnahme über die Pflanzenwurzel bekämpfen. Die Kombination beider Wirkstoffe erreicht in diesem Verfahren die höchsten Wirkungsgrade.

Patentansprüche

1. Mittel, enthaltend einen oder mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe in einer Formulierung auf einem Träger und in Form eines Granulates oder als Pellets, welche mit einem Copolymerisatwachs umhüllt sind, welche aus Ethylen und einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen hergestellt wurde.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisatwachs aus 75 bis 90 Gew.-% Ethyleneinheiten und zu 10 bis 25 Gew.-% aus Einheiten einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflanzenschutz-Wirkstoff einen fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff enthält.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff um einen Azol-Wirkstoff oder einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe Tridemorph, Fenpropimorph und Fenpropidin handelt.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Azol-Wirkstoff ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe: Prochloraz, Epoxiconazol, Hexaconazol, Cyproconazol, Difenconazol, Propiconazol, Flusilazol, Tebuconazol, Diniconazol, Triticonazol.
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Träger ein Düngemittelgranulat oder Düngemittelpellets enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Düngemittelgranulat und die Düngemittelpellets Phosphat enthalten.
8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuregruppen im Copolymerisatwachs teilweise oder vollständig in der Salzform vorliegen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copolymerisatwachs in Form einer Wachsdispersion, welche 5 bis 40 Gew.-%

19

eines Copolymerisatwachses gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält,
auf das Granulat oder die Pellets aufbringt.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man eine fungizid wirksame Menge eines Mittels gemäß den
Ansprüchen 1 bis 8 im oder auf dem Ackerboden auf das im
Ackerboden ausgebrachte Saatgut oder die sich daraus ent-
wickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 94/04069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N25/26 A01N43/84 A01N43/653 //(A01N43/84, 43:653,
25:26), (A01N43/653, 25:26)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	WO, A, 92 17424 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 15 October 1992 see page 1, paragraph 1 - paragraph 2 see page 3, paragraph 2 see page 6, paragraph 2 - paragraph 4 see page 8, paragraph 2 - page 9, paragraph 3 see page 16, paragraph 4 see page 24; example 1 ---	1-3, 6-8, 10
Y	EP, A, 0 380 836 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 8 August 1990 see page 2, line 52 - page 3, line 43 see page 4, line 18 - line 36 see page 4; example 1 --- -/--	1-3, 6-8, 10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 1995

Date of mailing of the international search report

29. 03. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/04069

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 756 844 (W.E.WALLES ET AL.) 12 July 1988 see column 1, line 9 - line 17 see column 2, line 34 - line 44 see column 5, line 7 - line 10 see column 5, line 14 - line 15 see column 9; example 2 see column 11; example 10 ---	1,2,9
A	WO,A,92 13012 (THE DOW CHEMICAL) 6 August 1992 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	EP,A,0 201 702 (BASF) 20 November 1986 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	US,A,4 343 790 (N.R.PASARELA) 10 August 1982 see claim 1 ---	1-10
A	FR,A,2 382 195 (BASF) 29 September 1978 see claim 1 ---	1-10
A	EP,A,0 230 844 (RHONE-POULENC) 5 August 1987 see page 2, line 39 - line 42 see page 3, line 21 - line 24 see page 9, line 37 - line 54 ---	1-10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 17, 25 October 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 175770, A.FLOQUET ET AL. 'Epoxiconazole: a fungicide for cereals' see abstract & PHYTOMA, no.449, 1993 pages 54 - 57 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/04069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9217424	15-10-92	US-A- 5188654 NO-A- 933442	23-02-93 08-11-93
EP-A-0380836	08-08-90	US-A- 4801498 JP-C- 1788252 JP-A- 2188482 JP-B- 4076952 US-A- 4970117	31-01-89 10-09-93 24-07-90 07-12-92 13-11-90
US-A-4756844	12-07-88	NONE	
WO-A-9213012	06-08-92	US-A- 5206279 AU-B- 651874 AU-A- 1333192 EP-A- 0522146	27-04-93 04-08-94 27-08-92 13-01-93
EP-A-0201702	20-11-86	DE-A- 3512564 DE-A- 3523860 JP-A- 61233066 US-A- 4693909	16-10-86 08-01-87 17-10-86 15-09-87
US-A-4343790	10-08-82	US-A- 4485103 AU-B- 528824 AU-A- 4945179 CA-A- 1130205 DE-A- 2939746 EP-A, B 0016278 JP-A- 55104201	27-11-84 12-05-83 14-08-80 24-08-82 14-08-80 01-10-80 09-08-80
FR-A-2382195	29-09-78	DE-A- 2708977 GB-A- 1595036 JP-A- 53107421 US-A- 4172119	07-09-78 05-08-81 19-09-78 23-10-79
EP-A-0230844	05-08-87	FR-A- 2592046 FR-A- 2596954 FR-A- 2600233 AU-B- 587096 AU-A- 6664286 JP-A- 62155274	26-06-87 16-10-87 24-12-87 03-08-89 25-06-87 10-07-87

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/04069

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member(s)

Publication
date

EP-A-0230844

OA-A-

8454

30-06-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/04069

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N25/26 A01N43/84 A01N43/653 //(A01N43/84, 43:653, 25:26), (A01N43/653, 25:26)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	WO,A,92 17424 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 15. Oktober 1992 siehe Seite 1, Absatz 1 - Absatz 2 siehe Seite 3, Absatz 2 siehe Seite 6, Absatz 2 - Absatz 4 siehe Seite 8, Absatz 2 - Seite 9, Absatz 3 siehe Seite 16, Absatz 4 siehe Seite 24; Beispiel 1 ---	1-3, 6-8, 10
Y	EP,A,0 380 836 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 8. August 1990 siehe Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 43 siehe Seite 4, Zeile 18 - Zeile 36 siehe Seite 4; Beispiel 1 ---	1-3, 6-8, 10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 03. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 756 844 (W.E.WALLES ET AL.) 12. Juli 1988 siehe Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 17 siehe Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 44 siehe Spalte 5, Zeile 7 - Zeile 10 siehe Spalte 5, Zeile 14 - Zeile 15 siehe Spalte 9; Beispiel 2 siehe Spalte 11; Beispiel 10 ---	1,2,9
A	WO,A,92 13012 (THE DOW CHEMICAL) 6. August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP,A,0 201 702 (BASF) 20. November 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	US,A,4 343 790 (N.R.PASARELA) 10. August 1982 siehe Anspruch 1 ---	1-10
A	FR,A,2 382 195 (BASF) 29. September 1978 siehe Anspruch 1 ---	1-10
A	EP,A,0 230 844 (RHONE-POULENC) 5. August 1987 siehe Seite 2, Zeile 39 - Zeile 42 siehe Seite 3, Zeile 21 - Zeile 24 siehe Seite 9, Zeile 37 - Zeile 54 ---	1-10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 17, 25. Oktober 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 175770, A.FLOQUET ET AL. 'Epoxiconazole: a fungicide for cereals' siehe Zusammenfassung & PHYTOMA, Nr.449, 1993 Seiten 54 - 57 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/04069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9217424	15-10-92	US-A- 5188654 NO-A- 933442	23-02-93 08-11-93
EP-A-0380836	08-08-90	US-A- 4801498 JP-C- 1788252 JP-A- 2188482 JP-B- 4076952 US-A- 4970117	31-01-89 10-09-93 24-07-90 07-12-92 13-11-90
US-A-4756844	12-07-88	KEINE	
WO-A-9213012	06-08-92	US-A- 5206279 AU-B- 651874 AU-A- 1333192 EP-A- 0522146	27-04-93 04-08-94 27-08-92 13-01-93
EP-A-0201702	20-11-86	DE-A- 3512564 DE-A- 3523860 JP-A- 61233066 US-A- 4693909	16-10-86 08-01-87 17-10-86 15-09-87
US-A-4343790	10-08-82	US-A- 4485103 AU-B- 528824 AU-A- 4945179 CA-A- 1130205 DE-A- 2939746 EP-A, B 0016278 JP-A- 55104201	27-11-84 12-05-83 14-08-80 24-08-82 14-08-80 01-10-80 09-08-80
FR-A-2382195	29-09-78	DE-A- 2708977 GB-A- 1595036 JP-A- 53107421 US-A- 4172119	07-09-78 05-08-81 19-09-78 23-10-79
EP-A-0230844	05-08-87	FR-A- 2592046 FR-A- 2596954 FR-A- 2600233 AU-B- 587096 AU-A- 6664286 JP-A- 62155274	26-06-87 16-10-87 24-12-87 03-08-89 25-06-87 10-07-87

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 94/04069

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

**Mitglied(er) der
Patentfamilie**

**Datum der
Veröffentlichung**

EP-A-0230844

0A-A-

8454

30-06-88

